

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-140255

(43)Date of publication of application : 08.06.1993

(51)Int.Cl.

C08F299/08
C08F 2/26

(21)Application number : 03-328406

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1991

(72)Inventor : MAEDA YOSHIHARU
AZUMA TAKASHIRO

(54) PREPARATION OF AQUEOUS RESIN DISPERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare an aq. resin dispersion of a graft polymer obtd. by the emulsion polymn. in an aq. medium of a radical polymerizable silicone macromonomer and other radical polymerizable monomer.

CONSTITUTION: A silicone macromonomer having a radical polymerizable group is dissolved in other monomer copolymerizable with the macromonomer to obtain a mixture of the monomers, which is dispersed in an aq. medium in the presence of an anionic surfactant by emulsification and copolymerized in the presence of a water-soluble radical polymn. initiator to prepare the objective aq. resin dispersion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.11.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-140255

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 6 月 8 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/08	M R Y	7442-4 J		
2/26	M B S	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-328406

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 11 月 18 日

(71) 出願人 000003034

東亜合成化学工業株式会社

東京都港区西新橋 1 丁目 14 番 1 号

(72) 発明者 前田 佳治

愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東

亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所

内

(72) 発明者 東 貴四郎

愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東

亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所

内

(54) 【発明の名称】 水性樹脂分散体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ラジカル重合性シリコーン系マクロモノマーと他のラジカル重合性単量体を、水性媒体中で乳化重合させて得られるグラフトポリマーからなる水性樹脂分散体の製造方法の提供。

【構成】 ラジカル重合性基を有するシリコーン系マクロモノマーを、該マクロモノマーと共重合性の他の単量体に溶解し、得られる単量体混合物をアニオン性界面活性剤の存在下で水性媒体中に乳化分散させ、水溶性ラジカル重合開始剤により共重合させることを特徴とする水性樹脂分散体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ラジカル重合性基を有するシリコーン系マクロモノマーを、該マクロモノマーと共重合性の他のビニル単量体に溶解し、得られる単量体混合物をアニオン性界面活性剤の存在下で水性媒体中に乳化分散させ、水溶性ラジカル重合開始剤により共重合させることを特徴とする水性樹脂分散体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ラジカル重合性シリコーン系マクロモノマーと他のラジカル重合性単量体の水性乳化重合法に関し、本発明によれば、塗料および接着剤等として好適な水性樹脂分散体が容易に得られる。

【0002】

【従来技術およびその問題点】近年、マクロモノマー法によるグラフトポリマーと称される、重合性基を分子の末端に有する高分子量単量体すなわちマクロモノマーを他の共重合性単量体と共重合させて得られる構造的に制御されたグラフトポリマーが、高機能性高分子材料として注目され、塗料、接着剤または高分子添加剤等として使用されている。

【0003】従来マクロモノマー法によるグラフトポリマーの製造は、一般的にはマクロモノマーと他の共重合性単量体を有機溶剤中で重合する溶液重合、または水性媒体中で懸濁重合によってなされていた。しかしながら、溶液型グラフトポリマーは、無公害や省資源という時代の要求に応えられず、一方懸濁重合で得られるグラフトポリマーは、液相と固相に相分離するので、水性分散体として液状で取り扱うことが困難であるという問題があり、それらに代わる水性エマルジョンが強く望まれており、かかる水性エマルジョンを製造する方法に関して種々検討がなされている。

【0004】例えばポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリスチレンまたはポリ（スチレン/アクリロニトリル）等を骨格とするマクロモノマーを使用するグラフトポリマーの水性エマルジョンに関しては、低分子量の単量体に対して従来採用される一般的な水性乳化重合法では、重合系が極めて不安定でグリッドが多量に発生するために、以下に示すような乳化重合法或いはマイクロサスペンション重合法等が提案されている。すなわち、特開平1-318027号公報においては、重合に供するプレエマルジョンすなわち重合性成分からなる未重合の乳化分散体に関して、それを調製するための乳化剤としてスルホコハク酸ソーダ等の特定の界面活性剤を使用し、かつその乳化分散体の粒径を1 μ 程度にまで微細化した後、水溶性重合開始剤により重合させるという乳化重合法が提案されており、また特開平3-163103号公報においては、油性ラジカル重合開始剤を使用し、それをマクロモノマーと共に液状の共重合単量体中に溶解し、得られた溶液を特開平1-318027号

公報に開示されている界面活性剤によって微細粒径に乳化分散して重合させるというマイクロサスペンション重合法が提案されている。

【0005】他方、ポリジメチルシロキサン等のシリコーンを骨格とするマクロモノマー（以下シリコーン系マクロモノマーという）を他の共重合性単量体と重合して得られるシリコーン系グラフトポリマーは、その枝成分となるシリコーン単位が有する撥水・撥油性、耐汚染性および低摩擦性等の特異な性質を具備するため、各種基材のコーティング剤または塗料用成分として極めて有用であって（例えば特開昭63-227670号公報等）、該グラフトポリマーについても、水性エマルジョンタイプが切望されているが、シリコーン系グラフトポリマーの水性エマルジョンに関する従来技術は殆ど見当たらない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、シリコーン系マクロモノマーと他の単量体の水性重合に際し、前記特開平3-163103号公報に開示されたマイクロサスペンション重合法を採用することにより、優れた物性のエマルジョンが得られることを見出し、その発明に関して特許出願をしているが（特願平3-184145号）、その後操作的に煩雑なマイクロサスペンション重合法を敢えて採用しなくても、一般的な低分子量の単量体の乳化重合で採用されている乳化重合法で、格別な問題が発生することなく水性エマルジョンが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、ラジカル重合性基を有するシリコーン系マクロモノマーを、該マクロモノマーと共重合性の他のビニル単量体に溶解し、得られる単量体混合物をアニオン性界面活性剤の存在下で水性媒体中に乳化分散させ、水溶性ラジカル重合開始剤により共重合させることを特徴とする水性樹脂分散体の製造方法である。本発明において採用された技術的手段の主要な部分は、前記のとおり、一般的な低分子量の単量体の乳化重合において従来使用されていた技術である。この技術は、前述のポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリスチレンまたはポリ（スチレン/アクリロニトリル）等のビニル重合体を骨格とするマクロモノマーを使用する場合に用いると、前述のようにグリッドが多量に発生するため、そのようなマクロモノマーの乳化重合には適用困難であったが、マクロモノマーとしてシリコーン系マクロモノマーを使用する本発明においては、実用的に満足な物性の水性エマルジョンが得られるのである。この理由は明らかでないが、シリコーン系マクロモノマーまたはシリコーン系グラフトポリマーの著しい疎水性が乳化重合におけるミセルの安定性を増大させることに因るのではないかと推測する。

【0008】以下、本発明についてさらに詳しく説明す

○シリコン系マクロモノマー

本発明におけるシリコン系マクロモノマーは、片末端にラジカル重合性基を有する、シリコンを骨格とする高分子量単量体であり、その好ましい数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算の数平均分子量で1,000~100,000であり、より好ましくは数平均分子量が2,000~50,000である。マクロモノマーの数平均分子量が1,000未満であると、得られるグラフトポリマーにおける枝ポリマーが短すぎてシリコンに由来する潤滑性、離型性、耐候性等の特性が発現し難く、一方マクロモノマーの数平均分子量が100,000を超えると、共重合させるビニル単量体との共重合性が乏しく、グラフトポリマーの収率が低くなる。上記ラジカル重合性基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニルベンジル基、ビニルエーテル基、ビニルアルキルシリル基、ビニルケトン基およびイソプロペニル基等が挙げられる。

【0009】シリコン系マクロモノマーの製造方法としては、公知の方法が採用でき、例えばリチウムトリアルキルシラノレートを開始剤とし、環状シロキサンをアニオン重合することによりリビングポリマーを得、それと γ -メタクリロキシプロピルジメチルモノクロロシランを反応させるという方法(特開昭59-78236号公報)、または末端シラノール基含有シリコンと有機ケイ素化合物との縮合物としてシリコン系マクロモノマーを得る方法(特開昭58-167606号公報及び特開昭60-123518号公報)等が挙げられる。

【0010】本発明においてシリコン系マクロモノマーは、マクロモノマーと共重合させるべきビニル単量体に溶解した状態で、水性媒体中に乳化分散させることが必要である。かかる手段の採用により、1個の乳化微粒子すなわちミセル中に、シリコン系マクロモノマーおよび共重合単量体を合わせて含むミセルが形成でき、それらの共重合が起こり易いため、グラフト化率の高いグラフトポリマーが得られる。

【0011】○共重合単量体

シリコン系マクロモノマーと共重合させる単量体は、水性媒体中において乳化可能なビニル単量体またはビニル単量体混合物であれば良く、常温で液体であるビニル単量体または単量体混合物がより好ましい。具体的には、メチルメタクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャリブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類、ポリフロロアクリレート、パーフロロアルキルアクリレートなどのフッ素含有アクリレート、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどのシリコン含有アクリレー

ト、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンなどのスチレン系化合物、ならびに(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類などが挙げられる。

【0012】さらに、以下に示すような単量体も、上記単量体との併用により使用することができる。上記ビニル単量体と併用できる他のビニル単量体としては、メチルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ビニルピロリドンおよびビニルピリジン等の親水性ビニル単量体、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレートおよびジエチレングリコールジアクリレート等の多官能性ビニル単量体並びにステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、無水マレイン酸、ブタジエン、イソプレンおよび塩化ビニリデン等が挙げられる。本発明においては、乳化安定性の点で、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有単量体を併用することが好ましい。シリコン系マクロモノマーと共重合単量体の好ましい共重合割合は、マクロモノマー1~50重量%および共重合単量体50~99重量%である。マクロモノマーの使用量が50重量%を超えると、乳化安定性に劣りグリッドが多量に発生する。共重合単量体として多官能性ビニル単量体を使用する場合、その好ましい使用量は、全単量体の合計量を基準にして5重量%以下が好ましい。

【0013】○乳化剤

本発明において使用される乳化剤はアニオン性界面活性剤であり、具体的には、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩；アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムおよびナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩；ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、多環フェニルポリエトキシスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルスルホコハク酸モノエステルナトリウムおよびポリオキシエチレンラウリルエーテルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸アルカリ金属塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸アルカリ金属塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキレンエーテル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0014】また、上記アニオン性界面活性剤と併用してノニオン性界面活性剤を使用することができる。ノニオン性界面活性剤としては、エマルゲン910、エマルゲン930、エマルゲン938〔以上花王(株)製〕、

Newcol 563, Newcol 566 [以上日本乳化剤(株)製]、ノナール210 [東邦化学(株)製]等のポリオキシエチレンニルフェニルエーテル；エマルゲン810、エマルゲン840S [以上花王(株)製]、Newcol 860、Newcol 804 [以上日本乳化剤(株)製]等のポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル；レオドールTW-L20、レオドールTW-S120 [以上花王(株)製]、Newcol 25、Newcol 65 [以上日本乳化剤(株)製]、ゾルボンT-20、ゾルボンT-60 [以上東邦化学(株)製]等のポリオキシエチレンソル

ピタンモノアリキレート；ポリエチレングリコールジステアレートおよびポリオキシエチレンセチルエーテル等が挙げられる。HLB値が10以上であるノニオン性界面活性剤を使用すると、重合中に水性乳化分散体の安定性がより一層向上する。アニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤の好ましい割合は、10～90重量%対90～10重量%であり、さらに好ましくは10～40重量%対90～60重量%である。

【0015】上記界面活性剤の好ましい使用量は、シリコーン系マクロモノマーと共重合単量体の合計量100重量当たり、0.1～10重量部であり、その場合に重合媒体の水の量は30～100重量部程度でよい。界面活性剤の使用量は少ないほど、得られる水性樹脂分散体の耐水性等の物性が優れる。シリコーン系マクロモノマーを共重合単量体に溶解した液状単量体混合物を、上記界面活性剤の添加された水性媒体中に加え、攪拌して乳化分散液を調製した後、以下に示す水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合させることにより、本発明が目的とするシリコーン系グラフトポリマーからなる水性樹脂分散体が得られる。重合温度としては40～90℃が適当である。上記乳化分散液に下記重合開始剤を添加した後、そのまま昇温して攪拌下に重合させても良いし、乳化分散液と重合開始剤水溶液をそれぞれ別個の滴下ロートに貯えておき、それらを加温された水性媒体が適量仕込まれた重合容器に滴下しながら、攪拌下に重合しても良い。

【0016】○重合開始剤

本発明において使用する重合開始剤は、水溶性ラジカル重合開始剤であり、例えば以下に示すような無機系過酸化物、有機系過酸化物およびアゾ系化合物が挙げられる。すなわち、無機系過酸化物としては、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムおよび過硫酸アンモニウム等が挙げられ、有機系過酸化物としては、ターシャリーブチルパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシドおよびターシャリーブチルハイドロパーオキシド等が挙げられ、またアゾ系化合物としては、2, 2'-アゾビス(2-(N-ベンジルアミジノ)プロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-(N-アリルアミジノ)プロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-(N-

(2-ヒドロキシエチル)アミジノ)プロパン)塩酸塩および2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド等が挙げられる。重合開始剤の好ましい使用量は、シリコーン系マクロモノマーと共重合単量体の合計量を基準にして、0.5～5重量%である。

【0017】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、各例における「部」は、「重量部」を意味する。

実施例1

ブチルメタクリレート89部及びメタクリル酸1部の混合液に、片末端メタクリロイル基型シリコーンマクロモノマー(東亜合成化学工業(株)製AK-5、数平均分子量5,000)10部を溶解し、得られた溶液を、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム2部を用いて、脱イオン水43部中に乳化分散させた。得られた乳化分散体の粒径は、平均2.11μmであった。攪はん機、温度計、冷却器付き1Lのフラスコに脱イオン水70部を添加しておき、窒素ガスを吹き込みながら、内温を80±1℃に保ち、次いで攪拌しながら、過硫酸アンモニウムの10重量%水溶液10部および上記単量体混合物の乳化分散液145部を滴下ロートから5時間かけて滴下した。滴下終了後、更に2時間反応を継続させ重合を終了した。重合中フラスコの壁に凝集物がわずかに付着した他は、分離やブロッキングなども起こらず、安定であった。得られた樹脂分散体を200メッシュのネットで濾過した結果、グリッド量は0.1部以下であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した、得られた樹脂のポリスチレン換算の数平均分子量は18.0万で、重量平均分子量は107.1万であり、また分散樹脂の平均粒子径は0.38μmであり、その分布は狭いものであった〔(株)堀場製作所製のレーザー回折式粒度分布測定装置LA-500で測定した〕。また、マクロモノマーの転化率(重合に供したマクロモノマーの内、実際に重合したマクロモノマーの割合)は72%であった。

【0018】実施例2

ブチルメタクリレート30部、メチルメタクリレート47部及びメタクリル酸3部の混合液に、片末端メタクリロイル基型シリコーンマクロモノマー(チッソ(株)製FM0725、数平均分子量10,000)20部を溶解し、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル硫酸ナトリウム2.5部を乳化剤として、実施例1と同様の方法で、上記混合液を脱イオン水50部中に乳化分散させた。得られた乳化分散体の粒径は、平均2.05μmであった。得られた乳化分散液について、実施例1と同様な方法により重合を行った。重合中フラスコの壁に凝集

7

物がわずかに付着した他は、分離やブロッキングなども起こらず、安定であった。得られた乳化重合体を200メッシュのネットですり過したところ、グリッド量は0.1部以下であった。樹脂の数平均分子量は14.5万、また重量平均分子量は104.2万であり、分散樹脂の平均粒子径は0.35 μ mであった。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、プレエマルジョンの粒径を1 μ m程度にまで微細化するという煩雑な操作なしに、微細な粒径の樹脂からなる優れた物性のシリコーン系水性樹脂分散体が容易に得られる。さらに、該樹脂分

8

散体は、グラフトポリマーの含有割合が高くかつ未反応のシリコーン系マクロモノマー量が少量であって、各種物性に優れている。すなわち、本発明の方法により得られる水性樹脂分散体は、撥水、潤滑、離型、防汚、耐候、気体透過等の諸特性に優れているため、塗料（離型性、防汚、落書き防止、貼紙防止、着氷防止、着雪防止、耐候性等）およびコーティング剤（磁気テープ、感熱記録フィルム、感光記録フィルム等）等の被覆剤、粘着剤、接着剤、顔料やフィラー等の分散改良剤、帯電防止剤および樹脂改質剤等の用途に好適に用いられる。

10

THIS PAGE BLANK (USPTO)